

ПРИМЕНЕНИЕ МЁССБАУЭРОВСКОЙ, ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И ЭПР ДЛЯ АНАЛИЗА ЛЕЙКОКСЕНОВЫХ ТИТАНОВЫХ И CARBONATНЫХ МАРГАНЦЕВЫХ РУД

Лютеев В.П.¹, Макеев А.Б.², Лысюк А.Ю.¹, Головатая О.С.³

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, г. Москва

³Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, г. Сыктывкар

Спектроскопические методы Мёссбауэровской (ЯГР ^{57}Fe) и ИК-спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) применены для исследования концентратов титановых лейкоксеновых руд песчаников Пижемского месторождения средней толщи малоручейской свиты на Среднем Тимане и сидерит-родохрозитовых руд фаменской вулканогенно-осадочной марганценовой провинции на Пай-Хое, а также продуктов их обогащения и технологической модификации. Анализ данным методом поддаются как кристаллические, так и рентгеноаморфные фазы, составляющих значительную долю рудных компонентов.

Геологическое строение толщи и минералогические особенности титановых руд Пижемского месторождения близки к Ярегскому месторождению Южного Тимана, но в отличие от последнего пижемские лейкоксен-кварцевые песчанники не со-

держат нефти, отличаются благоприятной гидрогеологией, а близповерхностное залегание позволит отрабатывать месторождение карьерным способом [Макеев, 2016; Макеев и др., 2012; Макеев, Лютеев, 2001]. Исследование направлено на улучшение показателей обогащения титановых руд. Были изучены концентраты титановых минералов, полученные в процессе дробления, оттирки, обесшламливания, гравитационное обогащения, классификации и магнитной сепарации. С применением мёссбауэровской спектроскопии рассчитано соотношение лейкоксена и магнитных титановых минералов ($\approx 5:3$) в коллективном концентрате, а также соотношение псевдорутила, ильменита и Fe-рутила $\approx 20:4:6$. В мелкой магнитной фракции это соотношение изменяется в сторону увеличения в черновом концентрате содержания ильменита и уменьшения содержания Fe-рутила. Выполнены дополнительные исследования мелких

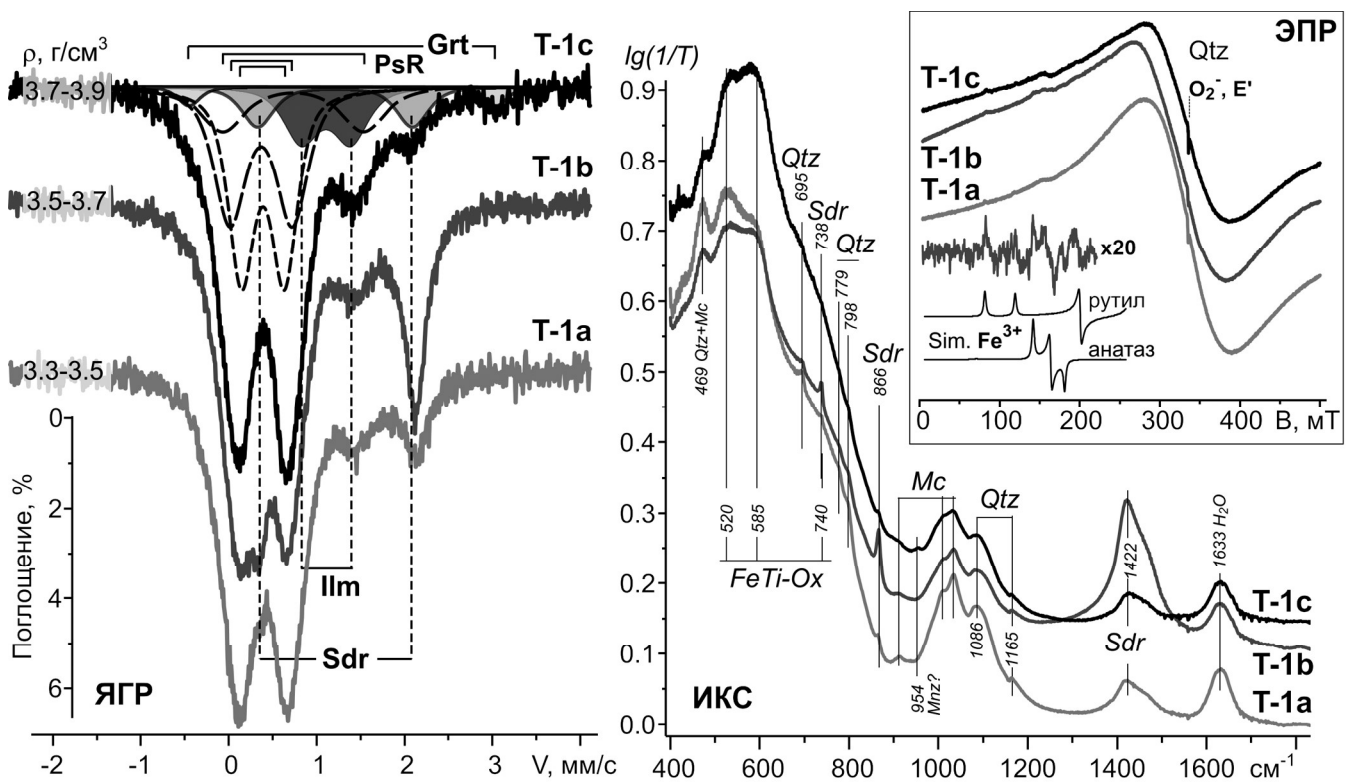


Рис. 1. Мёссбауэровские, ИК- и ЭПР спектры концентратов Пижемских титановых руд различных плотностных интервалов. PsR – псевдорутит, Ilm – ильменит, Sdr – сидерит, Grt – гранат, Qtz – кварц, Mc – глинистые минералы, Mnz – монацит

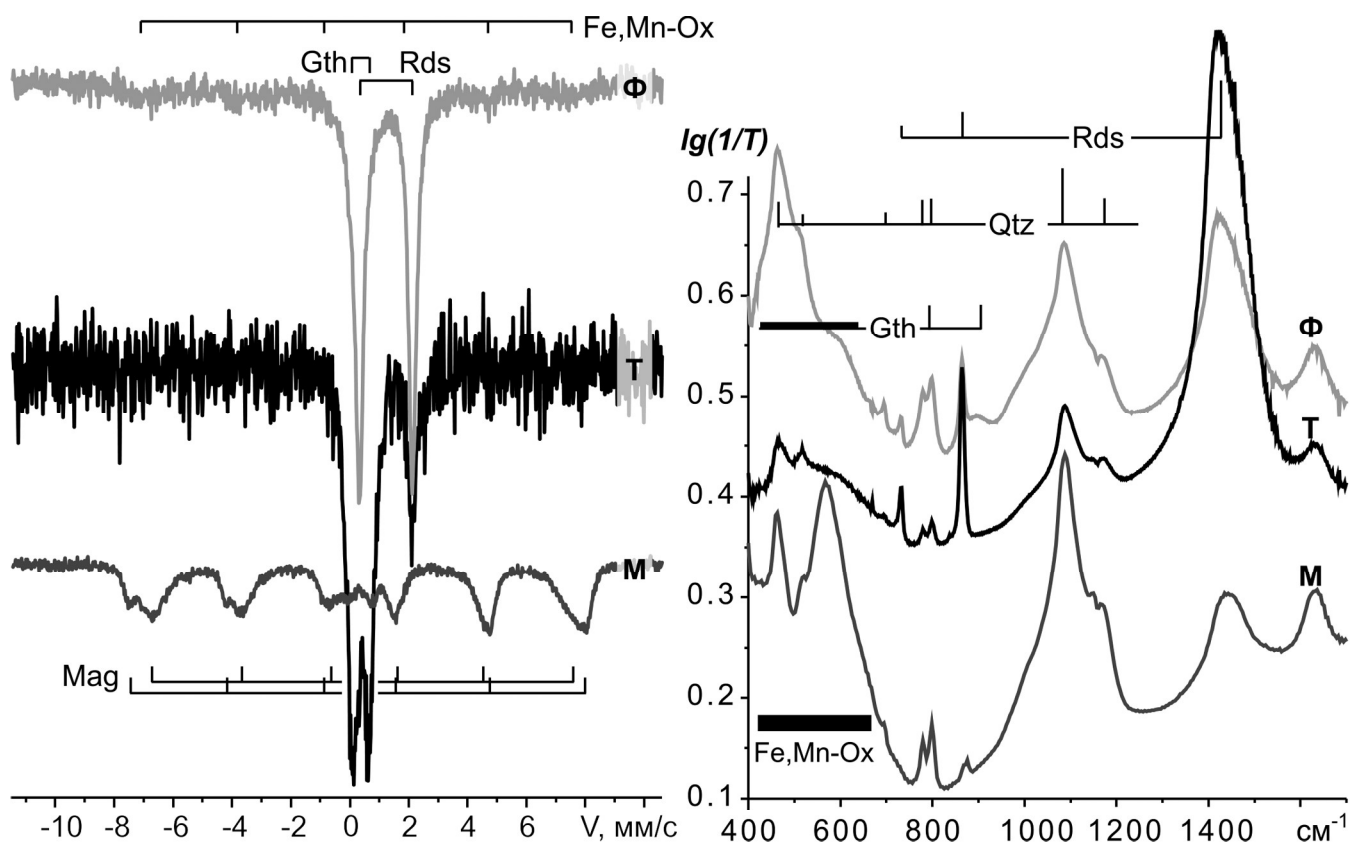


Рис. 2. Мёссбауэровские и ИК-спектры технологической пробы марганцевых руд участка «Правобережное» (Т), продуктов фторирования и выщелачивания (Φ), термоактивированного омагничивания в восстановительных условиях (М). Rds – железистый родохрозит, Gth – гётит-гидрогётит, Mag – магнетит, Fe-Mn-Ox – оксид Fe и Mn

классов (0.05–0.125 мм) концентратов, и их частные пробы после гравитационного разделения в тяжелой жидкости на три плотностных интервала (3.3–3.5; 3.5–3.7; 3.7–3.9 г/см³). Магнитная фракция мелких продуктивных классов состоит из псевдорутила, ильменита, сидерита и граната (рис. 1). Основным рудным компонентом мелких продуктивных классов является смешанная фаза псевдорутита $\text{Fe}^{3+}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ – ферро-псевдорутита $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_4\text{O}_9$. Рекомендовано применение операций доводки концентратов до операции обескремнивания, а также их очистки от сидерита, граната, монацита.

Марганцевые руды и проявления широко распространены в верхнедевонских отложениях Зилаиро-Лемвинской структурно-формационной зоне Пай-Хоя, они выделены в фаменскую вулканогенно-осадочную марганценосную провинцию [Старикова, 2014]. В основном руды не соответствуют промышленным кондициям. Однако недавно в этом районе обнаружено проявление «Обрывистое» с относительно богатыми родохрозитовыми рудами. Суммарные прогнозные ресурсы, которые по категории P_2 этого проявления и примыкающего к нему ранее известного участка «Правобережное» оценены в 5 млн. т, что соответствует уровню среднего месторождения [Червяков

и др., 2017]. Изучены технологические пробы руд проявления «Обрывистое» (MnO 30, Fe_2O_3 20 вес. % по данным РФХА) и сопредельного участка «Правобережье» (MnO 20, Fe_2O_3 45 вес. %), переданные на исследования ВСЕГЕИ, а также продукты их лабораторной модификации: 1) выделение крупнозернистой фракции и шлама ультразвуковым дроблением и осаждением в центрифуге; 2) омагничивание полных проб путем частичного восстановления оксидного железа 20–30 град/мин нагревом до 650 °С и быстрым охлаждением смеси руды с 3 мас. % крахмала по методике [Пономар и др., 2015]; 3) фторирование полных проб гидродифторидом аммония (NH_4HF_2) при 220 °С, сублимация фторидных комплексов при 300 °С и выщелачивание по методике [Перовский, Бурцев, 2016].

По данным мёссбауэровской спектроскопии, в пробах проявлений «Обрывистое» и «Правобережное» соответственно более 80 ат. % и около 30 ат. % железа локализовано в структуре родохрозита в закисной форме. Родохрозит описывается составом $(\text{Fe}_{0.3-0.4}\text{Mn}_{0.7-0.6})\text{CO}_3$, в пробе «Правобережное» он более железистый. Остальная часть железа представлена трехвалентными ионами в составе суперпарамагнитных нанодисперсных оксигидроксидных фаз.

Фракции ультразвукового разделения различаются соотношением $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, то есть представительством карбонатной и оксидной форм локализации железа. В тонкой фракции накапливаются оксигидроксиды железа. Фторирование и выщелачивание, наряду с уменьшением кремнеземистости руд, приводит к заметному понижению содержания оксигидроксидной компоненты, ее перекристаллизации в шпинелевую структуру оксида Fe^{3+} (рис. 2). Омагничивание приводит к появлению в рудах низкоупорядоченного магнетита. Сильномагнитная фракция в составе обеих проб составила более 90 масс. %. Таким образом, метод мёссбауэровской спектроскопии позволяет проследить изменения распределения железа в карбонатной марганцевой руде, состояния минерального вещества при технологической обработке руд. Присутствие в рудах окисного железа в основном в виде нанодисперсных оксигидроксидов железа указывает на ожелезнение карбонатной марганцевой руды проявления в результате бактериального окисления железистого родохрозита.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (НИР) 0136-2018-0020 (ИГЕМ РАН) и ГР № АААА-А17-117121270036-7 (ИГ Коми НЦ УрО РАН).

ЛИТЕРАТУРА

1. Макеев А.Б. Типоморфные особенности минералов титановых руд Пижемского месторождения // Минералогия. 2016. № 1. С. 24–49.
2. Макеев А.Б., Дудар В.А., Самарова Г.С., Быховский Л.З., Тигунов Л.П. Пижемское титановое месторождение (Средний Тиман) аспекты геологического строения и освоения // Рудник будущего. 2012. № 6. С. 16–24.
3. Макеев А.Б., Лютоев В.П. Спектроскопия в технологической минералогии. Минеральный состав концентратов титановых руд Пижемского месторождения (Средний Тиман) // Обогащение руд. 2015. № 5. С. 33–41.
4. Перовский И.А., Бурцев И.Н. Влияние механоактивации лейкоксена на эффективность процесса его переработки по фторидному методу // Перспективные материалы. 2016. № 2, С. 66–73.
5. Пономар В.П., Гречановский А.Е., Брик А.Б., Юшин А.А., Лютоев В.П., Савченко Т.С. Термомангнитные исследования преобразования гематита в магнетит с использованием крахмала // Мінералогічний журнал (Mineralogical journal, Ukraine), 2015. Т. 37, № 2. С. 37–45.
6. Старикова Е.В. Фаменская марганценосная формация Пай-Хоя // Литосфера. 2014. №1. С. 58–80.
7. Червяков Р.В., Коннов А.Г., Салдин В.А., Шишкин М.А. Новые данные о полезных ископаемых зоны сочленения Полярного Урала и Пай-Хоя // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Материалы 26-й научной конференции. Сыктывкар: Геопринт, 2017. С. 243–247.